

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04180921 A**

(43) Date of publication of application: **29.06.92**

(51) Int. Cl.

C08G 63/78
C08F 2/44

(21) Application number: **02308560**

(22) Date of filing: **16.11.90**

(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **SASAKI TOSHIHIRO**
YOSHIDA MINORU
UEDA TOMOAKI

(54) PRODUCTION OF POLYESTER

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a polyester which contains colloidal silica of an improved affinity and can give a fiber or film of excellent abrasion resistance by adding colloidal silica surface-treated with acrylic acid to the reaction system during the polycondensation of an aromatic dicarboxylic acid with a glycol.

CONSTITUTION: A process for the production of a polyester mainly consisting of a polyester comprising a dicarboxylic acid based on an aromatic dicarboxylic acid

or its esterifiable derivative and a glycol, desirably an alkylene terephthalate or an alkylene naphthalate, wherein colloidal silica at least part of whose surface is treated with a silane, titanium or like coupling agent (of a volume shape factor of 0.35-0.52 and a particle diameter of 0.01-5.0 μ) is added to the reaction system before the completion of the polycondensation reaction to obtain an abrasion-resistant polyester. The amount of addition is 0.01-30 pts.wt., particularly desirably 0.1-10 pts.wt. per 100 pts.wt. polyester.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-180921

⑤ Int.Cl.³C 08 G 63/78
C 08 F 2/44

識別記号

NMR
MCQ

庁内整理番号

7211-4 J
8215-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)6月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステルの製造方法

⑰ 特 願 平2-308560

⑱ 出 願 平2(1990)11月16日

⑲ 発 明 者 佐々木 敏弘 静岡県三島市4845番地(町,丁目表示なし)
⑲ 発 明 者 吉 田 実 静岡県三島市4845番地(町,丁目表示なし)
⑲ 発 明 者 上 田 智昭 静岡県三島市4845番地(町,丁目表示なし)
⑳ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 齊藤 武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とするジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とグリコールとからポリエステルを製造する際に、表面の少なくとも一部をカップリング剤で処理し、さらにアクリル酸もしくは低級アルキルアクリル酸またはそれらの機能誘導体の多量体で被覆処理したコロイダルシリカ粒子を重縮合反応が完結する以前に添加することを特徴とするポリエステルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、フィルムあるいは繊維製造用として適した改良されたポリエステルの製造方法に関す

るものであり、さらに詳しくはコロイダルシリカ粒子を特殊な化合物で表面処理してポリエステルに配合し、該ポリエステルとコロイダルシリカ粒子の親和性を向上させ、耐摩耗性に優れたフィルムあるいは繊維を製造しうるポリエステルの製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルは優れた力学特性を有しており、フィルム、繊維などの成形品として広く用いられている。通常、該ポリエステルは、成形品に易滑性を付与する目的でポリエステル中に不活性粒子を含有せしめ、成形品の表面に凹凸を付与する方法が行われている。このような不活性粒子としては種々知られているが、中でもコロイダルシリカ粒子は、粒子径のバリエーションに富むことと粒度分布が著しくシャープなことから広く使われている。しかしながら、一般にコロイダルシリカ粒子は、球形故に成形品の表面から脱落しやすい、すなわち耐摩耗性に劣るといった問題があった。

従来からこの問題を解決すべく、検討がなされており、例えば、特開昭 63-221158号公報や特開昭 63-280763号公報ではコロイダルシリカ粒子表面をグリコール基で改質することが、また、特開昭 63-312345号公報ではコロイダルシリカ粒子表面をカップリング剤で改質することなどが提案されている。

しかしながら、このような公知の方法をもってしても磁気テープのように繰り返し摩擦使用されるような用途に用いた場合には粒子の脱落を防ぎ難いというのが実状である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、前記した従来技術の欠点を解消することにより、特にコロイダルシリカ粒子とポリエステルとの親和性を向上させ、フィルムや繊維にした際に、優れた耐摩耗性を示すポリエステルの製造方法を提供することにある。

〔問題を解決するための手段〕

前記した本発明の目的は、芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とするジカルボン酸、およびその

エステル形成性誘導体とグリコールとからポリエステルを製造する際に、表面の少なくとも一部をカップリング剤で処理し、さらにアクリル酸もしくは低級アルキルアクリル酸またはそれらの機能誘導体の多量体で被覆処理したコロイダルシリカ粒子を重縮合反応が完結する以前に添加することとを特徴とするポリエステルの製造方法によって達成される。

本発明の製造方法によって得られるポリエステルは芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とし、グリコールを主たる成分とするポリエステルである。かかるポリエステルは、実質的に線状であり、熔融成形による繊維、フィルム形成性を有する。本発明における芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸などを挙げることができる。グリコールとしては、例えばエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどのアルキレングリコール、あるいはシクロヘキサジメタノー

ルなどの脂環族ジオールなどを挙げることができる。本発明においてポリエステルとしては、例えばアルキレンテレフタレートまたはアルキレンナフタレートを主たる構成成分とするのが好ましい。またジカルボン酸成分やグリコール成分のうち20モル%以下を他のジカルボン酸成分やグリコール成分で置き換えてもかまわない。かかる共重合成分として、上記した成分以外に、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヒドロキノン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどを挙げることができる。またヒドロキシ安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、 ω -ヒドロキシアブロン酸などの脂肪族オキシカルボン酸などを使用することができる。

本発明におけるコロイダルシリカ粒子とは、球状の合成シリカを意味し、例えばケイ酸ナトリウムを出発原料とする加水分解法やアルコキシシリケートを出発原料とする加水分解法などによって合成することが可能である。

ここでいう球状とは、体積形状係数が0.35～

0.52のものが好ましく、さらには0.45以上のものが好ましい。〔ただし、体積形状係数 f は、次の式で表される。 $f = V/D^3$ 、ここで V は粒子体積(μm)、 D は粒子の投影面における最大径(μm)〕平均粒子径は、成形品の目的に応じて任意に選ぶことができる。フィルムあるいは繊維に用いる際には、成形品の滑り性を得るためにある程度の粒径が必要で、かつ、あまり大きすぎると粗大な突起が成形品に発生するために、好ましくは0.01～5.0 μm 、更に好ましくは0.1～3.0 μm である。なお、ここでいう平均粒子径とは走査型電子顕微鏡で粒子を1000個観察した際の円相当平均径である。また添加量としてはポリエステル100重量部に対して0.01～30重量部が好ましく、さらには0.1～10重量部が好ましい。

本発明におけるカップリング剤は分子中に1個以上の非加水分解性有機基と1個以上の加水分解性基を有していれば特に制限はないが、容易に入手し得るものとしてシラン系、チタネート系、アルミニウム系のカップリング剤が好ましい。例え

ばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、エトキシトリメチルシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、などの分子中に一種または二種類以上の(置換)アルキル基、(置換)フェニル基、ビニル基などを有するアルコキシシラン類、トリメチルクロロシラン、ジエチルジクロロシランなどのクロロシラン類、アセトキシトリエチルシラン、ジアセトキシジフェニルシラン、トリアセトキシビニルシランなどのアセトキシシラン類などのシラン系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、などのチタネート系カップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどのア

ルミニウム系カップリング剤などが挙げられるがこれに限定されることはない。好ましくはシランカップリング剤、さらに好ましくはエポキシシランカップリング剤が好ましい。

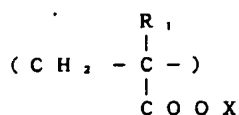
カップリング剤による処理はコロイダルシリカ合成反応後、粉体化後、溶媒置換の途中または置換後のいずれの段階であってもよい。

カップリング剤の添加量はコロイダルシリカ100重量部に対して0.05~10重量部、好ましくは0.1~2重量部である。下限を下まわるとカップリング処理効果は小さく、上限を上まわっても効果はあるが経済的ではない。

カップリング処理は0~100℃の範囲の温度、好ましくは室温で行なうことができる。

本発明では上記した如きカップリング剤でコロイダルシリカ粒子の表面の一部もしくは全体を処理した後アクリル酸多量体で被覆処理することを要する。本発明において低級アルキルアクリル酸とはメタクリル酸、エタクリル酸等を意味し、機能誘導体とはこれらアクリル酸または低級アルキ

ルアクリル酸のカルボキシル基をエステルや塩等に変換したものをいう。これらを一般式で示すと次のように示すことができる。



R₁ は水素または低級アルキル基であり、X は水素、アルキル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミン、アルコキシポリエーテル等のカルボキシル誘導体基を示す。R₁ と X はそれぞれ単一のものを用いても2種以上のものを用いてもよい。かかるアクリル系多量体を形成するモノマーの具体例としては、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸部分金属塩もしくは部分アンモニウム塩、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等があり、これらは適宜2種以上を併用しうる。2種以上を併用した場合はアクリル酸/アクリル酸メチルエステル共重合物のよう

な共重合物を形成する。

分子量としては、300~1000000が好ましく、さらには1000~500000が好ましい。処理量としては、コロイダルシリカ粒子100重量部に対して好ましくは0.01~50重量部、更に好ましくは0.1~30重量部である。これらアクリル系多量体は単独でも2種以上を併用してもよい。

カップリング剤で処理したコロイダルシリカ粒子のアクリル系多量体での表面処理方法は特に限定されないが、通常溶媒中で混合攪拌することにより行なわれる。ポリエステルへの配合を考慮し水系または該ポリエステルの構造単位であるグリコール系で行なうのが好ましい。なおこの際の処理方法は攪拌によらずとも、例えば、超音波処理などによってもよく、また、サンドグラインドなどの媒体型ミルを用いてもよい。ポリエステルへの配合にあたっては、重合反応系に直接添加しても、ポリエステルへ練り込んでよい。前者の重合反応系に添加する際の添加時期は任意であるが、

エステル交換反応前から重縮合反応の減圧開始前までの間が好ましい。後者の練り込みの場合は、表面処理の後得られた粒子を乾燥してポリエステルに練り込む方法でもスラリー状態で減圧しながら直接練り込む方法でもよい。分散性を考えると、高剪断力の練り込み機にスラリー状態で減圧しながら直接練り込むほうが好ましい。

本発明におけるポリエステルは、公知の方法で合成することができる。例えばポリエチレンテレフタレートの場合は、テレフタル酸あるいはジメチルテレフタレートとエチレングリコールとの間で反応させ、低重合体を形成し、ついで重縮合させて該ポリエステルを得ることができる。この際に、エステル交換反応触媒として公知の金属化合物、例えばカルシウム、マグネシウム、リチウム、マンガン、亜鉛、コバルトなどの酢酸塩、シュウ酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、また、重合触媒としてアンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物などを用いてもよい。また、着色防止剤として反応途中に公知のリン化合物、例えば、

リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、それらの低級アルキルエステル、フェニルエステルなどを添加してもよい。

また、このようにして製造したポリエステルを用いて例えばフィルムに成形する際は、従来から知られた二軸延伸フィルムの製造方法に準ずることができる。例えば、コロイダルシリカ粒子を含有するポリエステルの溶融製膜して非晶質の未延伸フィルムとし、次いで該未延伸フィルムを二軸方向に延伸し、熱固定し、必要であれば弛緩熱処理することによって製造される。その際、フィルム表面特性は、コロイダルシリカ粒子の粒径によって、また延伸条件によって変化するので従来の延伸条件から適宜選択する。また、ポイド、密度、熱収縮率等も延伸、熱処理時の温度、倍率、速度等によって変化するので、これらの特性を同時に満足する条件を定める。例えば、延伸温度は、1段目延伸温度（例えば縦方向延伸温度： T_1 ）が $(T_g - 10) \sim (T_g + 45)$ ℃の範囲（但し、 T_g ：ポリエステルのガラス転移温度）から、2

段目延伸温度（例えば横方向延伸温度： T_2 ）が $(T_1 - 15) \sim (T_1 + 40)$ ℃の範囲から選択するとよい。また、延伸倍率は一軸方向の延伸倍率が2.5倍以上、特に3倍以上でかつ面積倍率が8倍以上、特に10倍以上となる範囲から選択するとよい。更にまた、熱固定温度は180～250℃、更には200～230℃の範囲から選択するとよい。これによって滑り性、耐削れ性に優れた二軸配向ポリエステルフィルムを得ることができる。この二軸配向ポリエステルフィルムは磁気記録媒体のベースフィルム特に磁気テープのベースフィルムに用いるのが好ましいが、これに限定されるものではなく、電気用途、包装用途および蒸着用フィルム等の他の分野へも広く適用することができる。また、このようなフィルムに限らず、繊維に成形しても優れた表面特性の糸を得ることができる。

[実施例]

次に本発明を実施例及び比較実施例により具体的に説明する。

(1) コロイダルシリカ粒子の平均粒径の評価
コロイダルシリカ粒子をプレパラート上に展開し、蒸着した後、走査型電子顕微鏡で観察し、粒子1000個の面積平均径（ μm ）で評価した。

(2) 耐摩耗性の評価

フィルムを細幅にスリットしたテープ状ロールをステンレス鋼 SUS-304 製ガイドロールに一定張力で高速、長時間こすりつけ、ガイドロール表面に発生する白粉量によって次のようにランク付けし、1級を合格とした。

- 1級……白粉の発生まったくなし
- 2級……白粉の発生少しあり
- 3級……白粉の発生かなり多い

(3) 滑り性の評価

フィルムを、ASTM-1894B法によって静摩擦係数（ μ_s ）を測定した。

(4) 表面凹凸の評価

フィルムを、JIS B 0601に準じサーフコム表面粗さ計を用い、針径2 μm 、荷重70mg、測定基準長0.25mm、カットオフ0.08mmの条件下で

中心線平均粗さ (Ra) を測定した。

実施例 1

平均粒径が $0.35 \mu\text{m}$ のコロイダルシリカ粒子 10 重量部にエチレングリコール 90 重量部を加え超音波を用いて単分散した。該スラリーにカップリング剤として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 0.1 重量部、水 0.1 重量部添加し常温で 2 時間カップリング剤処理を施したコロイダルシリカスラリー (A) を得た。該スラリー (A) にアクリル酸/アクリル酸メチルエステル (共重合比 7 : 3) 共重合体を 0.1 重量部添加して常温下 1 時間タービン翼で攪拌処理し、表面がアクリル酸/アクリル酸メチルエステル共重合体で被覆されたコロイダルシリカスラリー (B) を得た。

次に、ジメチルテレフタレート 100 重量部、エチレングリコール 64 重量部に触媒として酢酸マグネシウム 0.06 重量部を加えてエステル交換反応を行なった後、酸化アンチモン 0.03 重量部とトリメチルホスフェート 0.03 重量部を加え、さらに先に調整したスラリー (B) 10.03 重量部を添加し

た後、重縮合反応を行い、固有粘度 0.615 の重合体を得た。

得られたポリエステル組成物を用い、延伸倍率縦 3.3 倍、横 3.5 倍、熱処理温度 215°C 、熱処理時間 5 秒の条件にて厚さ $10 \mu\text{m}$ の二軸延伸フィルムに成形した。得られたフィルムは $Ra = 0.015 \mu\text{m}$ 、 $\mu_s = 0.33$ 、耐摩耗性評価 1 級でコロイダルシリカ粒子の脱落もなく、耐摩耗性に非常に優れたフィルムであった。

実施例 2 ~ 6

コロイダルシリカの平均粒径、添加量、カップリング剤の種類、添加量、一般式に示された化合物の種類、添加量を変更し、実施例 1 と同様の方法で二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。これらのフィルムの評価結果を表 1 に示したが、耐摩耗性に非常に優れたフィルムであった。

比較実施例 1

ジメチルテレフタレート 100 重量部、エチレングリコール 64 重量部に触媒として酢酸マグネシウム 0.06 重量部を加えてエステル交換反応を行

なった後、酸化アンチモン 0.03 重量部とトリメチルホスフェート 0.06 重量部を加え、実施例 1 で得られたシランカップリング剤処理スラリー (A) 10.02 重量部を添加した後、重縮合反応を行い、固有粘度 0.616 の重合体を得た。

得られたポリエステル組成物を用い、延伸倍率縦 3.3 倍、横 3.5 倍、熱処理温度 215°C 、熱処理時間 5 秒の条件にて厚さ $10 \mu\text{m}$ の二軸延伸フィルムに成形した。得られたフィルムは $Ra = 0.015 \mu\text{m}$ 、 $\mu_s = 0.33$ 、耐摩耗性評価 2 級でコロイダルシリカ粒子の脱落があり耐摩耗性に劣ったフィルムであった。

比較実施例 2 ~ 5

コロイダルシリカの平均粒径、添加量、カップリング剤の種類、添加量、一般式に示された化合物の種類、添加量を変更し、実施例 1 と同様の方法で二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。これらのフィルムの評価結果を表 2 に示したが、耐摩耗性の点で必ずしも好ましいものではなかった。

[発明の効果]

本発明のコロイダルシリカ粒子はポリエステルとの親和性が良好であるため、コロイダルシリカが脱落しにくく、その結果耐摩耗性が良好となる。従って、本発明のポリエステルは、繊維、フィルム、あるいはその他の成形品においても有効であるが、特に繰り返し摩擦使用される磁気テープに好ましく用いることができる。

表 1

	コロイダルシリカ		カップリング剤		表面被覆化合物			フィルム特性		
	平均粒子径 (μm)	添加量 (重量部) 1)	種 類	添加量 (重量部) 2)	種 類 (注)	分子 量	添加量 (重量部) 2)	Ra (μm)	μs	耐摩耗性
実施例 1	0.35	1	3-グリシドシプロロビ トリメトキシシラン	1	(A)	32000	1	0.015	0.33	1級
2	0.55	2	"	0.5	(B)	28000	3	0.017	0.30	1級
3	0.60	5	"	1.5	(C)	15000	5	0.017	0.31	1級
4	0.35	0.5	メチルトリメト キシシラン	0.1	(C)	10000	2	0.016	0.32	1級
5	1.00	1	"	1.5	(D)	2000	0.5	0.020	0.31	1級
6	0.70	10	"	2.0	(E)	1500	10	0.017	0.30	1級

(注) (A) アクリル酸/アクリル酸メチルエステル共重合体 (共重合比7:3)

(B) アクリル酸/アクリル酸メチルエステル共重合体 (共重合比8:2)

(C) アクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体 (共重合比7:3)

(D) ポリメチルメタクリル酸

(E) ポリアクリル酸

1) ポリエステル100重量部に対しての量

2) コロイダルシリカ100重量部に対しての量

表 2

	コロイダルシリカ		カップリング剤		表面被覆化合物			フィルム特性		
	平均粒子径 (μm)	添加量 (重量部) 1)	種 類	添加量 (重量部) 2)	種 類 (注)	分子 量	添加量 (重量部) 2)	Ra (μm)	μs	耐摩耗性
比較実施例 1	0.35	1	3-グリシドシプロロビ トリメトキシシラン	1	—	—	—	0.015	0.33	2級
2	0.40	3	"	0.5	(E)	1500	60	0.018	0.35	2級
3	0.30	2	メチルトリメト キシシラン	20	(D)	2000	10	0.017	0.34	2級
4	0.55	5	"	0.01	(C)	11000	5	0.018	0.35	3級
5	1.00	0.5	3-グリシドシプロロビ トリメトキシシラン	2	(B)	29000	0.005	0.020	0.32	3級

1) ポリエステル100重量部に対しての量

2) コロイダルシリカ100重量部に対しての量